

## Reactores catalíticos de membrana basados en carbón para la eliminación de nitrato en agua potable

A. Mari<sup>1</sup>, J.A. Baeza<sup>1</sup>, M. Pedrosa<sup>2,3</sup>, O.S.G.P. Soares<sup>2,3</sup>, L. Calvo<sup>1</sup>, A.M.T. Silva<sup>2,3</sup>, M.R.F. Pereira<sup>2,3</sup>, M.A. Gilarranz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpto. de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

<sup>2</sup>LSRE-LCM. Universidad de Oporto, Oporto, Portugal.

<sup>3</sup>ALiCE. Universidad de Oporto, Oporto, Portugal.

adrian.mari@uam.es

Palabras clave: catálisis, soportes de carbón, reducción de nitrato, reactor de membrana.

### Introducción

Con el rápido desarrollo de la economía y la sociedad, el agua de lagos, ríos y acuíferos se ha visto contaminada degradando gravemente su calidad. Por ello, los oxoaniones como el  $\text{NO}_3^-$  han acaparado cierta atención, al estar presentes en las aguas de consumo. La reducción catalítica con  $\text{H}_2$  surge como alternativa al tratamiento del agua potable dirigida a convertir el  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{N}_2$  gas inerte sin generar ningún residuo secundario. Sin embargo, la formación de  $\text{NO}_2^-$  y/o  $\text{NH}_4^+$  ha sido hasta ahora su principal limitación evitando su uso práctico. Los reactores catalíticos de membrana (CMR) son una alternativa a los reactores convencionales tales como los de lecho fijo o discontinuo. Los CMR de flujo a través (FTCMR) son un tipo de reactores de permeabilidad no selectiva donde el flujo atraviesa directamente la membrana. En estos, el  $\text{H}_2$  se solubiliza en la fase líquida antes de pasar por la membrana, evitando el contacto directo catalizador -  $\text{H}_2$  gas.

En el presente trabajo, se ha estudiado el uso de membranas catalíticas basadas en materiales de carbono para la reducción de  $\text{NO}_3^-$  en un FTCMR, abordando la influencia de las condiciones de operación y la configuración del reactor.

### Experimental

Se han elaborado catalizadores de Pd-Cu (2:1) al 5% p/p soportados sobre grafito (G), óxido de grafeno reducido (OGr), nanofibras de carbono (NFC), carbón activado (CA) y negros de humo (ENS250 y ENS350). Se han formado membranas catalíticas a partir de suspensiones por filtración al vacío sobre un filtro de polipropileno. Se ha llevado a cabo la reducción de 30 mg/L de  $\text{NO}_3^-$  en un reactor FTCMR (Figura 1a) empleando presiones parciales de  $\text{H}_2$  de 0.17 a 0.5 controladas mediante la solubilización de mezclas  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  gas en un tanque de saturación previo (Figura 1b).

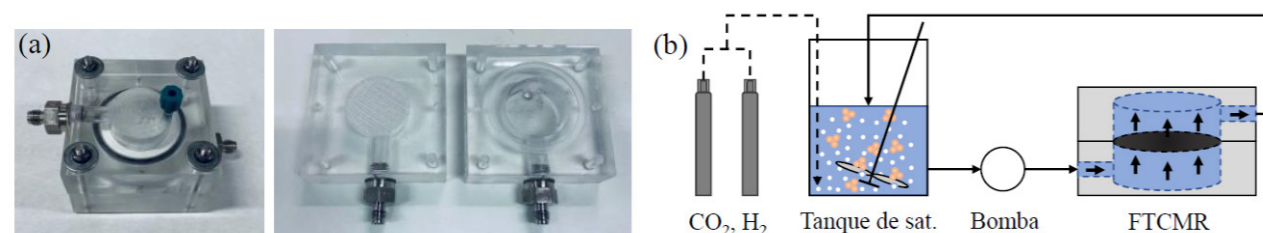


Figura 1. (a) FTCMR ensamblado y sin ensamblar y (b) esquema experimental.

### Resultados y discusión

En la Figura 2 se observa que las membranas catalíticas basadas en Pd-Cu preparadas a partir de catalizadores en polvo y ensayadas en un FTCMR son activas en la reducción de  $\text{NO}_3^-$ , lo que constata el potencial de este enfoque para aplicaciones prácticas. Además, puede observarse que las membranas catalíticas que presentan un tamaño medio de nanopartículas elevado (Pd-Cu/G y Pd-Cu/ENS250) y/o soportados sobre materiales carbonosos con alta conductividad (ENS350), muestran un menor contenido amoniacal en el agua tratada. Este comportamiento puede ser debido a la baja prevalencia de sitios de baja coordinación que favorecen la sobrerreducción de las especies nitrogenadas adsorbidas en la superficie del catalizador [1], y a la mejor transferencia de carga en la interfase metal-soporte [2], limitando la producción de  $\text{NH}_4^+$ .

En la Figura 3, puede observarse que la configuración del FTCMR permite comprobar el comportamiento de los catalizadores con diferentes disponibilidades de  $\text{H}_2$  en el medio de reacción, favoreciendo la optimización de las condiciones de operación para reducir la selectividad a  $\text{NH}_4^+$  afectando levemente a la actividad. Este comportamiento también se ha observado con los catalizadores Pd-Cu/G y Pd-Cu/ENS250.

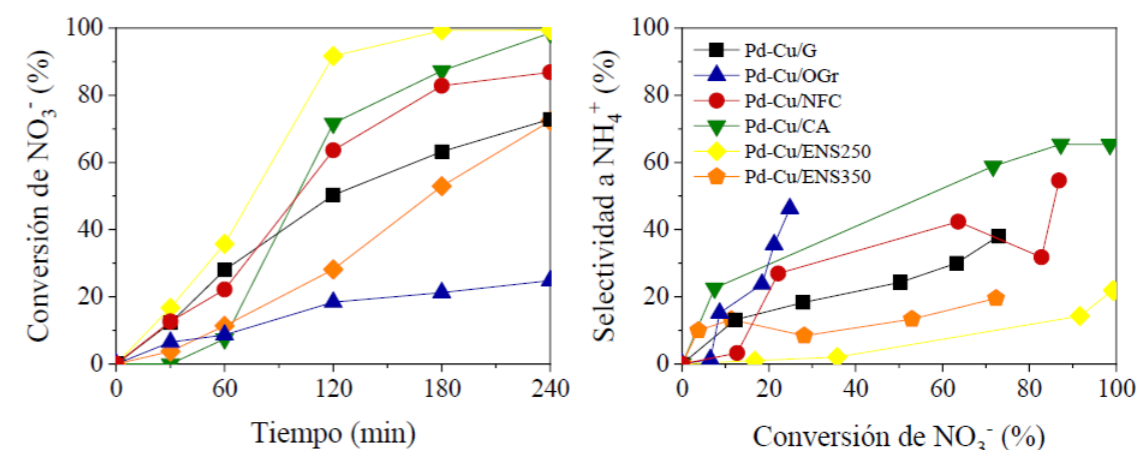


Figura 2. Conversión de  $\text{NO}_3^-$  vs. tiempo y selectividad a  $\text{NH}_4^+$  vs. conversión de  $\text{NO}_3^-$ .

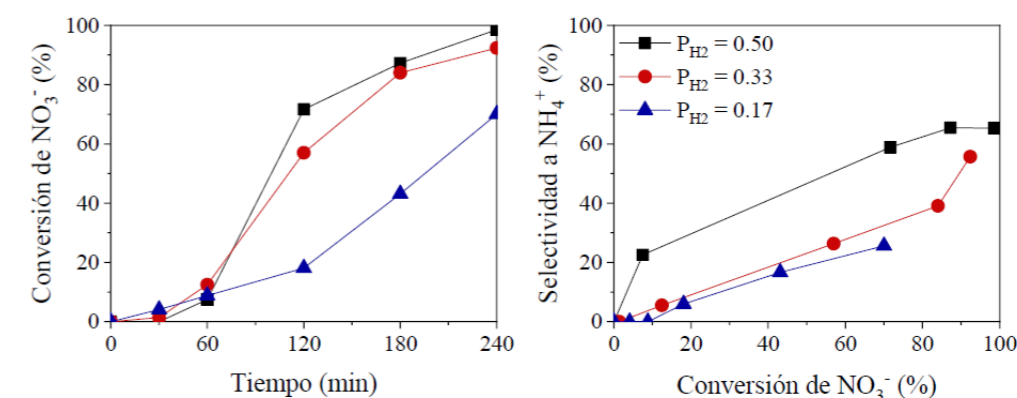


Figura 2. Efecto de la disponibilidad de  $\text{H}_2$  en la conversión de  $\text{NO}_3^-$  y selectividad a  $\text{NH}_4^+$  empleando el catalizador Pd-Cu/CA.

### Conclusiones

Las membranas basadas en catalizadores en polvo han sido activas en la reducción catalítica de  $\text{NO}_3^-$  en un FTCMR, constatando el potencial de este tipo de reactores en la potabilización de aguas. Además, los catalizadores con tamaño de nanopartícula elevado y/o soportados sobre materiales de alta conductividad han mostrado un bajo contenido de  $\text{NH}_4^+$  en las aguas tratadas. También, ha sido posible reducir la selectividad a  $\text{NH}_4^+$  limitando la llegada de  $\text{H}_2$  al catalizador, con una leve afección en la actividad catalítica.

### Agradecimientos

Agencia Estatal de Investigación (RTI2018-098431-BI00, PRE-2019-088601, PID2021-122248OB-I00), Fundação para a Ciência e a Tecnologia (LA/P/0045/2020, UIDB/50020/2020, UIDP/50020/2020) y el proyecto NORTE-01-0145-FEDER-000069.

### Referencias

- [1] Chinthajinjala, J. K., & Lefferts, L., Support effect on selectivity of nitrite reduction in water. Applied catalysis B: environmental, 2010; 101(1-2):144-149.
- [2] Rao, R. G., Blume, R., Hansen, T. W., Fuentes, E., Dreyer, K., Moldovan, S., Ersen, O., Hibbitts, D. D., Chabal, Y. J., Schlögl, R., Tessonnier, J. P., Interfacial charge distributions in carbon-supported palladium catalysts. Nature Communications, 2017; 8(1):1-10.